

**Untersuchungen über die Ursachen der
Weißverfärbungen bei Prothesenbasiskunststoffen
aus Polymethacrylsäuremethylester**

von

Dr. rer. nat. Egon Kahler

aus

Barzdorf

Aus der Abteilung für Zahnärztliche Prothetik
(Vorstand: Prof. Dr. M. Hofmann)
der Klinik und Poliklinik
für Zahn-, Mund- und Kieferkranke
der Universität Erlangen-Nürnberg

Untersuchungen über die Ursachen der Weißverfärbungen bei Prothesenbasiskunststoffen aus Polymethacrylsäuremethylester

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der Hohen Medizinischen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg

vorgelegt

von

Dr. rer. nat. Egon Kahler

aus

Barzdorf

Gedruckt mit Erlaubnis der Medizinischen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg



Dekan : Professor Dr.Dr. H. P a u l y

Referent : Professor Dr. L. K o b e s

Korreferent : Professor Dr. M. H o f m a n n

Tag der mündlichen Prüfung: 24. 10. 1972

INHALTSÜBERSICHT

1.	Einleitung und Problemstellung	4
2.	Herstellung der Polymerisate	5
3.	Eigenschaften der Polymerisate	6
4.	Weißverfärbungen bei Polymethacrylaten	10
4.1.	Untersuchungsmaterial	11
4.2.	Gang der Untersuchungen	12
4.2.1.	Bestimmung des Wassergehaltes	12
4.2.2.	Mikroskopische Untersuchungen	13
4.2.3.	Peroxidnachweis	14
4.2.4.	IR-Spektroskopische Untersuchungen	17
5.	Diskussion der Ergebnisse	18
6.	Zusammenfassung	26
7.	Literaturverzeichnis	27

1. Einleitung und Problemstellung

Mit dem Polymethacrylsäuremethylester wurden Ende der Dreißiger Jahre die Polymerisationskunststoffe in die Zahnheilkunde eingeführt. Seit dieser Zeit ist die Zahl der Kunststoffe, die speziell für die Zahnheilkunde und damit für die Dentaltechnik entwickelt wurden, beträchtlich angestiegen. Ohne Kunststoffe wäre mancher Behandlungs- und Arbeitsvorgang in der heute geforderten Präzision nicht rationell ausführbar. Die Verarbeitungsweise dieser Kunststoffe muß jedoch auf die Gegebenheiten in Praxis und Labor abgestimmt sein, sollen die in sie gesetzten Erwartungen erfüllt werden. Trotzdem sind schon in vielen Fällen unerwartete Mißerfolge eingetreten. Eine ganze Reihe intensiver Anstrengungen wurde unternommen, um die mechanischen Werte zu verbessern und ein optimales kosmetisches Aussehen der Kunststoffe zu erzielen, die im Mund des Patienten über längere Zeit funktionelle und ästhetische Aufgaben zu erfüllen haben.

Nicht ausreichend geklärt war jedoch die Ursache der Weißverfärbung bei Prothesenbasiskunststoffen, die man bislang als Wasserschaden - eingetreten während der Polymerisation (12, 31, 39) - oder als Folge der Benutzung von Prothesenreinigungsmitteln ansah (1).

Dieses Problem weiter zu untersuchen, ist Aufgabe dieser Arbeit.

2. Herstellung der Polymerisate

Zur Herstellung der Kunststoffprothesen aus Monomer und Perl-polymerisat des Methacrylsäuremethylesters stehen heute zwei Polymerisationsverfahren zur Verfügung:

a) Die Naß - Polymerisation

Die Küvette wird im Wasserbad langsam auf 70°C erwärmt. Diese Temperatur wird für 30 Minuten gehalten und die Polymerisation durch ein halbstündiges Kochen abgeschlossen. Anschließend läßt man die Küvette langsam abkühlen. In letzter Zeit jedoch geht man mit PALADON 65 immer mehr zur Kurzzeitpolymerisation über, indem man die einzelne Küvette in drei Liter kochendes Wasser stellt, erneut zum Aufkochen erwärmt und dann langsam abkühlen läßt (38).

b) Langzeit - Tieftemperatur - Polymerisation

Hier wird die Küvette für 10 Stunden auf einer Temperatur von 60°C gehalten. Um jedoch den Einfluß des Wassers auf die Polymerisation auszuschließen, empfahl G. JANKE (25), diese Polymerisation im Wärmeschrank (Memmert-Schrank) auszuführen.

Nach Untersuchungen von K. STAWECKI (43) zeigte sich, daß keine der beiden vorgenannten Methoden günstigere Werte in Bezug auf Biegefestigkeit, Schlagfestigkeit, Vickers-Härte und Dauerbiegeprüfung zur Folge hatte.

3. Eigenschaften der Polymerisate

Die Polymethacrylate gaben der zahnärztlichen Technik einen enormen Aufschwung, und so fehlte es auch nicht an Bemühungen, die noch zu bemängelnden Eigenschaften der Polymethacrylate zu verbessern. Beanstandet wurden immer wieder nicht ausreichende mechanische Werte, Schleimhautunverträglichkeiten und Verfärbungstendenzen. Nachdem diese Mängel jedoch nicht generell auftraten, war für sie wohl nicht der Werkstoff selbst die Ursache, sondern vielmehr die Verarbeitungsweise. Der zahnärztliche Kunststoff ist innerhalb und außerhalb der Mundhöhle zahlreichen physikalischen und chemischen Faktoren ausgesetzt, die auf Qualität und Ästhetik Einfluß nehmen. Licht, Wärme, Wasser, Speichel, Nahrungs- und Genußmittel, Reinigungsmittel und Medikamente können Veränderungen zur Folge haben, die sich in Form und Farbe des Kunststoffkörpers, in Gefügestörungen und Änderungen der Oberflächenbeschaffenheit zeigen. Damit das Polymethacrylat aber diesen Einflüssen standhalten kann, ist die optimale Polymerisation eine notwendige Voraussetzung. Durch eine unvollständige Polymerisation hinterbleibt im Polymerisat ein Restmonomergehalt, der durch einen Plastifizierungseffekt die Ursache für die geminderte mechanische Qualität darstellt (7). Das Restmonomer kann darüber hinaus an die Oberfläche diffundieren, an den Speichel abgegeben werden oder chemische Reaktionen eingehen. B. ARCELSO (2) vertritt die Ansicht, daß sich der Restmonomergehalt des Kunststoffes in einen leicht abscheidbaren und in einen nicht abscheidbaren Teil teilt. Aus Untersuchungen über Diffusion, Absorption, Adsorption, Quellungserscheinungen, Dispersionskräfte und Dipolmomente bei und in Kunststoffen weiß man, daß jeweils ein Teil von Restmonomer energisch vom Kräftefeld der

Makromoleküle festgehalten wird. Eine Abscheidung oder ein Austausch des monomeren Teilchens ist dadurch niemals restlos möglich. In diesem Lichte müssen auch die Methoden und Ergebnisse gesehen werden, mit denen der Restmonomergehalt im Polymethacrylat bestimmt worden ist (4, 9, 20, 26, 29, 35, 37). M. MAZOURI (35) konnte bei Selbstpolymerisaten in Abhängigkeit von der Verarbeitungsweise Restmonomerkonzentrationen bis zu 14 % feststellen. Wenn auch auf Grund anderer Arbeiten (20, 29) der Restmonomergehalt nicht diese Konzentrationen erreicht, ist es doch verständlich, daß man ihn immer wieder für auftretende Schleimhautunverträglichkeiten verantwortlich machte. So untersuchte G. HENKEL (20) die Abgabe von Restmonomer durch den Prothesenkörper in Abhängigkeit von der Zeit und fand, daß diese vorhanden ist und nachweisbar über einen längeren Zeitraum hin erfolgt. Insgesamt wird jedoch nicht eine solche Restmonomerkonzentration erreicht, daß generell Schleimhautschädigungen eintreten können (20, 29). Schleimhautunverträglichkeiten dürfen aber nicht allein auf das Prothesenmaterial selbst zurückgeführt werden. Auch die Polymerisationshilfsstoffe (28, 32) und Farbstoffe (30) können dafür in Frage kommen. D. G. R. FINDEISEN (11) und A. HENNICKE (21) vertreten dennoch die Ansicht, daß vollständig auspolymerisierte Prothesen auf die Schleimhaut nicht sensibilisierend wirken, d. h. ein hoher Polymerisationsgrad und eine niedrige Restmonomerkonzentration sind die besten Voraussetzungen für eine gute Schleimhautverträglichkeit.

Wenn dem Restmonomer in Bezug auf mechanische Werte, Schleimhautverträglichkeit und - wie später ausgeführt wird - auch auf farbliche Konstanz eine Schlüsselposition zukommt, muß man bestrebt sein, dieses Restmonomer so klein wie möglich zu halten. In der Literatur findet man eine Reihe von Arbeiten, die sich damit beschäftigen, im Anschluß an die Polymerisation und Ausarbeitung der Prothese auf ver-

schiedene Weise den Restmonomergehalt zu senken und damit die Werkstoffeigenschaften zu verbessern. H. FREITAG (14) versuchte dies zu erreichen durch Erwärmen der ausgearbeiteten und gesockelten Prothese auf 120°C , was als Vergüten bezeichnet wurde. J. HIPPE (22) konnte auch nachweisen, daß damit eine geringe Verbesserung der mechanischen Werte erreichbar ist, wenn das Vergüten im Heißluftschrank bei 120°C über eine Stunde erfolgt. G. GEHRE (15) versuchte die thermische Nachbehandlung sogar für 15 Minuten bei 400°C im Trockenofen. Ein ähnlich krasses Verfahren propagierte F. SINGER (41), was von H. MARX (33) als ein Hochbrennen bezeichnet wurde. Einen ganz anderen Weg ging S. SCHREIBER (40). Er versuchte, von der Oberfläche aus mit Hilfe von Vernetzern wie Äthylenglykoldimethylacrylat das Restmonomer zu binden, was ebenfalls Erfolge brachte. Geht all diesen Methoden eine optimale Polymerisation voraus, so kann - wie H. MARX (33) feststellte - nur eine geringe Qualitätssteigerung erzielt werden.

Nachdem bisher nur davon die Rede war, den Prothesenkörper gegen die ihn erwartenden chemischen, physikalischen und mechanischen Noxen von der Herstellung her widerstandsfähig zu gestalten, soll noch kurz auf spezielle Einflüsse während der Gebrauchsperiode etwas näher hingewiesen werden. Allgemeine Alterungsveränderungen an hochpolymeren Kunststoffen vergleicht G. HENKEL (19) mit den biologischen Alterungsvorgängen, die eine Veränderung des kolloidalen Zustandes der Makromoleküle darstellen. Sie werden aber durch äußere Einflüsse wie UV-Strahlen (16, 18), Röntgenstrahlen (18), Ultraschall (45), Temperaturwechsel (10) und Chemikalien intensiviert und sind als solche auch nachweisbar (42). Speziell der Ultraschall führt in Abhängigkeit von Intensität und Dauer zu wesentlichen kolloidalchemischen Veränderungen, die ihrerseits

wiederum ein gesteigertes Quellungsvermögen zur Folge haben. Wasseraufnahme bedeutet jedoch Verschlechterung der physikalisch-chemischen Eigenschaften des Kunststoffes und durch Dimensionsänderungen einen schlechteren Sitz der Prothese.

4. Weißverfärbungen bei Polymethacrylaten

Die gelegentlich auftretenden Verfärbungen der Polymethacrylate muß man zumindest aus ästhetischen Gründen als unerfreuliche Eigenschaft bezeichnen. Sie sind immer wieder Gegenstand umfangreicher Untersuchungen, in denen die verschiedensten Einflüsse innerhalb und außerhalb des Mundes dafür verantwortlich gemacht werden. Nach Auffassung einiger Autoren (6, 13, 34) kommen als Ursachen der Farbveränderungen hauptsächlich chemische Umsetzungen, Strahlungsenergien und Verunreinigungen während der Herstellung oder im Verlauf der Gebrauchsperiode in Frage. Dabei spielt die durch ultraviolette Strahlung hervorgerufene sogenannte "fotochemische Verfärbung" die größte Rolle. Des öfteren wurde versucht, Zusammenhänge zu erforschen zwischen diesen Verfärbungen - namentlich Weißverfärbungen - Lebensgewohnheiten und Gesundheitszustand der Patienten, der Pflege der Prothese durch die Patienten und unsachgemäße Kunststoffverarbeitung (1, 5, 12, 23, 31, 39). Allein bei der Verwendung eines ungeeigneten Isoliermittels bei der Herstellung der Prothese (12) und der Einwirkung der Tinct. Myrrhae auf den Prothesenkörper (5) wurden direkte Zusammenhänge festgestellt, ohne die Veränderung am Kunststoff selbst zu erfassen.

Das deutet doch aber darauf hin, daß noch Faktoren im Spiel sein müssen, die bei der Auffindung der Ursache noch nicht genügend berücksichtigt wurden. Aufgabe dieser Arbeit war es nun, erneut zu versuchen, dieses Problem einer Lösung näherzubringen.

4. 1. Untersuchungsmaterial

Zur Verfügung standen an Untersuchungsmaterial u. a. eine Oberkiefer- und Unterkiefertotalprothese aus Selbstpolymerisat. Die äußerlich einwandfrei polymerisierten, ausgearbeiteten und polierten Prothesen wurden zur Entfernung von Poliermittlrückständen in das Ultraschallbad gelegt und dort versehentlich über die Mittagspause belassen. Danach zeigte die Oberkieferprothese die in Abbildungen 1, 2, 3 gezeigten Weißverfärbungen. Die Unterkiefertotalprothese war in gleicher Weise verändert. Abbildung 4 zeigt eine Oberkiefer-Immediatprothese aus Selbstpolymerisat. Die farblichen Veränderungen entstanden nach einer Unterfütterung in indirekter Arbeitsweise im Verlauf von einigen Tagen im Mund des Patienten. Bei heißpolymerisierendem Kunststoff treten solche farblichen Veränderungen ebenfalls auf, allerdings nicht in so deutlicher Form, so daß sie fotografisch nicht wiedergegeben werden können. Charakteristisch ist jedoch, daß sowohl bei heiß- als auch bei kaltpolymerisierendem Kunststoff die farblichen Veränderungen nicht sofort nach dem Ausbetten und Ausarbeiten der Prothese bemerkt werden, sondern sich erst im Laufe der Zeit einstellen und dann meist solche Teile der Prothese betreffen, die nur weniger gut oder gar nicht poliert worden sind. Von ähnlichen Beobachtungen berichten auch H. BERGER (5) und H. SCHNELL (39).

4. 2. Gang der Untersuchungen

4. 2. 1. Bestimmung des Wassergehaltes

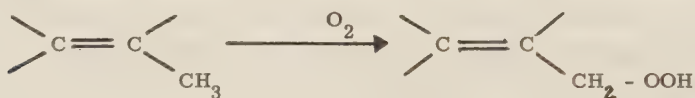
In der Literatur findet man immer wieder die Auffassung, daß der Wassereinfluß auf die Polymerisation der entscheidende Faktor beim Entstehen von Weißverfärbungen ist. Aus diesem Grunde wurden zunächst exakte Wasserbestimmungen durchgeführt von verfärbten Stellen, unverfärbten Stellen des gleichen Prothesenkörpers und von Vergleichskunststoffteilen, die in Gegenwart von Wasser und solchen, die unter völligem Ausschluß von Wasser hergestellt wurden. Letztere erhielten wir, indem der Kunststoff in einer Metallform im Heißluftschrank polymerisiert wurde. Zur Ermittlung der Wasserkonzentration wurde das von F.A. KEIDEL (27) angegebene Verfahren mit der Phosphorpentoxid - Elektrolysezelle eingesetzt. Dabei führt das durch Erwärmen der Kunststoffprobe freigesetzte Wasser zur Hydrolyse von Phosphorpentoxid und damit zu einer Leitfähigkeitsänderung. Durch anschließende Elektrolyse wird die ursprüngliche Leitfähigkeit wieder hergestellt und aus der dafür notwendigen Elektrizitätsmenge die Wassermenge berechnet. Die auf diese Weise erhaltenen Werte zeigen, daß die weißverfärbten Partien der Prothese mit 1,53 Gew.% gegenüber 1,47 Gew.% der nichtveränderten Partien keinen signifikant höheren Wassergehalt aufweisen, zumal der Wassergehalt infolge von Austrocknung oder Quellung um etwa ± 1 % schwanken kann (24). Es scheint also nicht zwingend zu sein, hierin die Ursache der Verfärbung zu sehen. Die Vermutung, in dem geringen unterschiedlichen Wassergehalt einen Hinweis auf einen geänderten kolloidalen Zustand zu sehen, läßt sich auf chemisch-experimentellem Weg nur sehr schwer erhärten. Während eines Besuches bei der Firma Kulzer & Co. in

Bad Homburg, bei dem das Problem der Weißverfärbung diskutiert wurde, erinnerte mich die Demonstration, daß die Weißverfärbung durch kurzzeitiges Erwärmen im 130°C - warmen Paraffinbad verschwindet, an eine frühere Privatmitteilung der Fa. K u l z e r und an Literaturstellen, die etwas Ähnliches berichten (31, 44). Danach verschwindet die Weißfärbung ebenfalls, wenn man die Prothese in Gips einbettet - der mit 25 %iger CaCl_2 - Lösung angerührt wird - und dann für mindestens 3 - 4 Stunden auf $120\text{-}130^{\circ}\text{C}$ erwärmt. Das Verschwinden der Weißverfärbung wird so erklärt, daß das CaCl_2 das in den weißverfärbten Kunststoffteilen enthaltene Wasser bindet.

4.2.2. Mikroskopische Untersuchungen

Auf Grund der Tatsache, daß die Weißverfärbung bei Wärmeeinwirkung verschwindet, erfolgten mikroskopische Untersuchungen dünner weißverfärbter Kunststoffspäne, die mit einem scharfen, breiten Stichel in möglichst gleichmäßiger Stärke abgehoben wurden. Die Untersuchungen wurden auf einer "Kofler - Schmelzpunktbank" ausgeführt, die zur Ermittlung des Schmelzpunktes bei organischen Verbindungen dient. Auf dieser Schmelzpunktbank kann der Probekörper während eines langsamen Anstieges der Temperatur mikroskopisch betrachtet werden. Der weißverfärbte Kunststoff (Abb. 6) zeigt eine geringe Lichtdurchlässigkeit, die bei Temperatursteigerung auf 130°C innerhalb eines kurzen Temperaturbereiches plötzlich ansteigt (Abb. 7) und dann mit unverfärbten Kunststoffproben identisch ist (Abb. 8). Bläschen, die sich irgendwie veränderten, konnten nicht beobachtet werden. Dies zeigte sich auch makroskopisch in der Art, daß einzeln vorhandene Bläschen durch diese Temperatureinwirkung unverändert

blieben. Damit gewann die Vermutung an Gewicht, daß sich mit der Weißverfärbung ein Stoff gebildet haben könnte, der durch Wärmeeinwirkung zerstört werden kann. So rückten mehr und mehr eventuell vorhandene Peroxide in den Mittelpunkt der Überlegungen. Olefine, zu denen auch das monomere Methacrylat gehört, werden sehr leicht von Sauerstoff nach folgender Gleichung unter Bildung von Peroxiden angegriffen:



Formelschema 1

Dabei erfolgt der Angriff des Sauerstoffs nicht an der Doppelbindung, sondern ein Wasserstoffatom am α -Kohlenstoffatom wird in eine O-O-H-Gruppe umgewandelt (8). Diese Peroxidbildung galt es nachzuweisen.

4. 2. 3. Peroxidnachweis

Um die durch Autoxidation entstandenen Peroxide nachzuweisen, wurde ein von T. GERSTEIN (17) beschriebenes Verfahren geringfügig modifiziert: Die Kunststoffproben (5 - 8 mg) wurden in Chloroform/ Eisessig, 15 : 1, gelöst. Um jeweils gleiche Konzentrationen zu gewinnen, wurde die Lösung in soviel ml Chloroform/Eisessig vorgenommen, wie die Kunststoffprobe in Milligramm wog, also 5 mg Kunststoff in 5 ml Chloroform/Eisessig. Die Küvetten des UV-Spektrographen wurden mit 4 ml dieser Kunststofflösung gefüllt und 1 ml

einer Lösung Natriumjodid in Chloroform/Eisessig (1 mg NaJ/ml HCCl_3 -HAc ebenfalls 15 : 1) hinzugefügt. Alle Operationen wurden unter Stickstoffschutz ausgeführt, um eine Oxidation durch Luftsauerstoff zu vermeiden. Die verschlossenen Küvetten wurden sofort in den UV - Spektrographen eingebracht und vor Lichtzutritt geschützt. Nach 10 Minuten wurde das freigesetzte Jod spektralfotometrisch bestimmt (3). Um dabei direkt vergleichbare Werte zu erhalten, wurden jeweils in einem Analysengang unter gleichen Bedingungen drei Kunststoffproben sowohl von Heiß- als auch von Kaltpolymerisaten (Abb. 1 - 5) untersucht:

Zu jedem Analysengang gehörte eine Probe nicht verfärbtes Polymerisat, eine Probe weißverfärbtes Polymerisat und ein durch Erwärmen im Paraffinbad auf 130°C regeneriertes, weißverfärbtes Polymerisat. Bei der Regeneration wurde die Kunststoffprobe nur so lange erwärmt, so lange die Weißverfärbung sichtbar war, maximal 1 Minute. Zu diesen drei Kunststoffproben kam im UV-Spektrographen unter den gleichen Bedingungen ein Blindwert, der an Stelle der 4 ml Kunststofflösung der übrigen Proben 4 ml Chloroform/Eisessig der angegebenen Mischung enthielt.

Zusammenstellung der für das freigesetzte Jod gemessenen Absorptionswerte bei jeweils gleichen Konzentrationen gelöster Kunststoffproben:

Heißpolymerisate

	weißverfärbte Probe	nicht verfärbte Probe	regenerierte weißverfärbte Probe
1.	0,065	0,035	0,030
2.	0,060	0,036	0,030
3.	0,065	0,034	0,033
4.	0,066	0,035	0,031

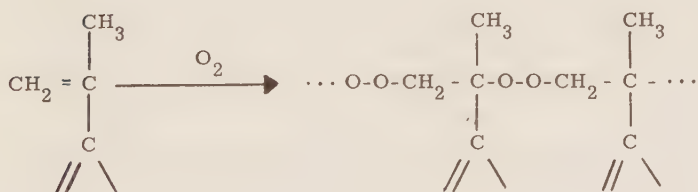
Kaltpolymerisate

1.	0,092	0,038	0,030
2.	0,090	0,040	0,032
3.	0,095	0,037	0,028
4.	0,090	0,039	0,031

Vergleichsweise zu diesen Werten wurden für noch nicht polymerisiertes Heißpolymerisatpulver Absorptionswerte um 0,155 gefunden. Für noch nicht polymerisiertes Kaltpolymerisatpulver lagen die Absorptionswerte bei 0,380. Die Polymerisatpulver enthalten als Startersubstanzen Peroxide, die aber durch Temperatureinwirkung während der Polymerisation zerstört werden. Wurde nichtpolymerisiertes Heißpolymerisatpulver 2 Stunden auf 120°C erwärmt, ergab sich ein Absorptionswert für das freigesetzte Jod von 0,036. Die UV-spektrographische Bestimmung des freigesetzten Jods erfolgte mit dem Spektralphotometer HITACHI 101.

4. 2. 4. IR - Spektroskopische Untersuchungen

Mit dem noch zur Verfügung stehenden Untersuchungsmaterial konnte mit Hilfe der IR-Spektroskopie festgestellt werden, daß sowohl der weißverfärbte Teil als auch der unveränderte Teil des Kunststoffkörpers noch monomeres Methacrylat enthält. Hinweis dafür ist die bei 1640 cm^{-1} auftretende Absorption durch die Kohlenstoff - Kohlenstoff - Doppelbindung. Aus dem IR-Spektrum kann jedoch nicht entnommen werden, ob es sich dabei um ein unverändertes oder durch Oxidation verändertes Monomer handelt, da die Kohlenstoff - Kohlenstoff - Doppelbindung bei der Autoxidation nach Formelschema 1 unverändert bleibt. Die Oxidation des Monomers im Sinne eines konjugierten Olefins (Formelschema 2) würde die Absättigung der Kohlenstoff - Kohlenstoff - Doppelbindung bedeuten und ist auf Grund des IR-Spektrums weitestgehend auszuschließen.



Formelschema 2

5. Diskussion der Ergebnisse

Gestützt auf die Ergebnisse dieser Untersuchungen kommen wir zu der Überzeugung, daß es sich bei der Ausbildung einer Weißverfärbung bei Prothesenkunststoffen um eine Autoxidation des Restmonomers zu Peroxiden nach Formelschema 1 handelt. Diese Peroxide werden durch Temperatureinwirkung unter Bildung anderer Oxidationsprodukte zerstört, wodurch ein normaler Kunststoffkörper entsteht. Die Notwendigkeit, zur Regeneration die verfärbte Prothese in Gips einzubetten, der mit 25 %iger CaCl_2 -Lösung angerührt wurde (31, 44), ist auf Grund dieser Versuchsergebnisse gegenstandslos. Abgesehen davon, könnte das CaCl_2 in der angegebenen Art und Weise seine ihm zugedachte Aufgabe nicht erfüllen, da die Bildung des allein wirksamen wasserfreien CaCl_2 aus dem Hydrat erst durch Erhitzen über 260°C erfolgt (36). Zur Rolle des Wassers beim Entstehen der Weißverfärbung muß folgendes bemerkt werden: Das Wasser ist ganz unumstritten ein Faktor unter mehreren, der den Polymerisationsgrad negativ beeinflusst und damit zu einem höheren Restmonomergehalt führt. Doch das allein bedingt nicht die Weißverfärbung, was auch die Erfahrung zur Genüge beweist. Die Verfärbung tritt erst dann ein, wenn Restmonomer in oberflächlichen Schichten des Kunststoffkörpers der Autoxidation unterliegt. Die Bedingungen sind dafür jedoch nicht in jedem Fall gegeben und auch noch nicht genau bekannt. Sie werden sicher noch Gegenstand weiterer Untersuchungen sein.

Aus den hier ausgeführten Untersuchungen geht eindeutig hervor, daß die Proben mit weißverfärbtem Kunststoff signifikant erhöhte Jodmengen enthielten, was die Anwesenheit oxidierend wirkender Substanzen beweist.

Vergleicht man die untersuchten drei verschiedenen Proben, so fällt auf, daß der durch Erwärmen regenerierte weißverfärbte Kunststoff

im Gehalt an oxidierend wirkenden Substanzen noch unter dem des nicht verfärbten Kunststoffes liegt. Daraus kann der Schluß gezogen werden, daß erstens auch im nicht verfärbten Kunststoff bereits in geringem Umfang Oxidationsprozesse ablaufen und zweitens, daß durch Temperatureinwirkung die oxidierend wirkenden Substanzen verschwinden.

Die Gegenüberstellung unpolymerisierter Heiß- und Selbstpolymerisatpulver zeigt erwartungsgemäß, daß das Selbstpolymerisatpulver das Heißpolymerisatpulver in der Konzentration an Peroxiden als Starter-substanzen erheblich übertrifft. Wird das Heißpolymerisatpulver auf 120°C erwärmt, so liegt es im Gehalt an oxidierend wirkenden Substanzen auf dem gleichen Niveau wie ein normal polymerisierter Kunststoff. Daß es nicht ganz die Werte des regenerierten weißverfärbten Polymerisates erreicht, könnte an den ungünstig gewählten, unterschiedlichen Erwärmungsverfahren liegen.

Zusammen mit der Beobachtung von A. HENNICKE (21), daß schleimhautunverträgliche Prothesen durch Nachpolymerisation oder Oxidation mit $n/10$ - KMnO_4 - Lösung verträglicher gestaltet werden können, kommt man zwangsläufig auf den Kern der Polymethacrylatschwächen - den Restmonomergehalt. Er führt in jedem Fall zur Minderung der mechanischen Qualität des Werkstoffes und kann darüberhinaus Ursache für Schleimhautunverträglichkeiten und Verfärbungen sein.

Die von A. HENNICKE angewendete Oxidation des Monomers mit KMnO_4 führt nicht auf die Stufe der die Weißverfärbung bedingenden Peroxide, sondern durch Angriff auf die Doppelbindung zu Diolen.

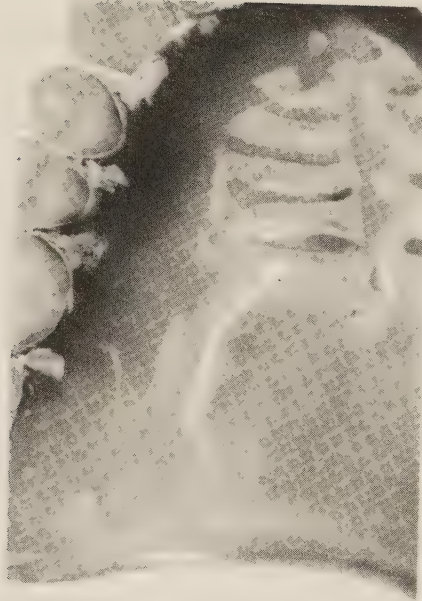


Abb. 1 : Weißverfärbung des Polymethacrylats infolge
Autoxidation des Restmonomers zu Peroxiden.

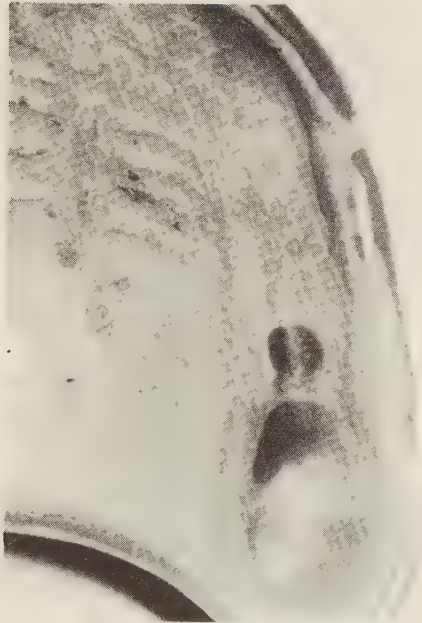


Abb. 2 : Weißverfärbung des Polymethacrylats infolge
Autoxidation des Restmonomers zu Peroxiden.



Abb. 3 : Weißverfärbung des Polymethacrylats infolge
Autoxidation des Restmonomers zu Peroxiden.

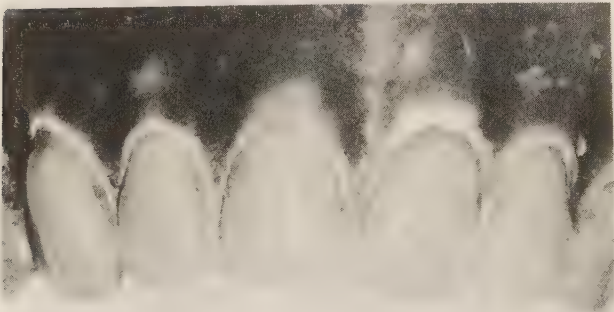


Abb. 4 : Weißverfärbung des Polymethacrylats infolge
Autoxidation des Restmonomers zu Peroxiden.



Abb. 5 : Partielle Regeneration der in Abb. 1 - 3 gezeigten Prothese durch kurzes Erwärmen (etwa 1 Minute) im 130°C warmen Paraffinbad.

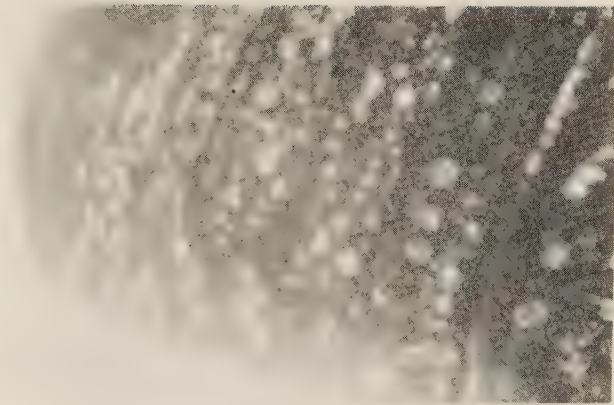


Abb. 6 : Weißverfärbter Kunststoff bei 100-facher Vergrößerung im Durchlicht.

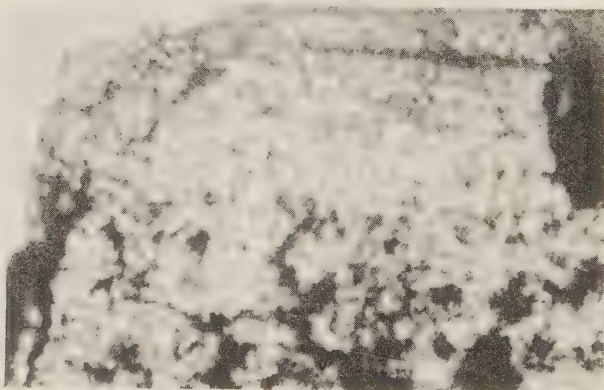


Abb. 7 : Der in Abbildung 6 gezeigte Kunststoff auf der Kofler Bank auf 130^oC erwärmt. 100-fache Vergrößerung im Durchlicht.

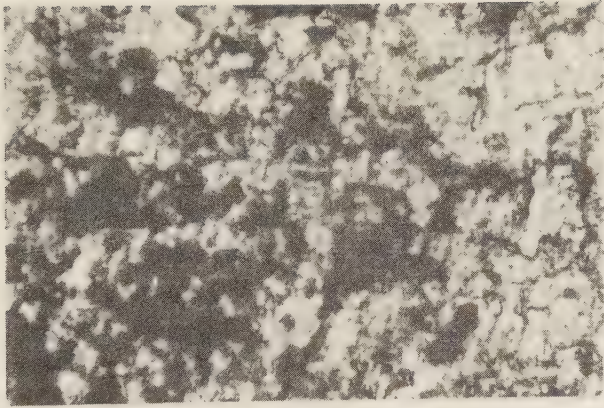


Abb. 8 : Kunststoffprobe einer nicht verfärbten Prothesen-
stelle, 100-fache Vergrößerung, im Durchlicht.

6. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Ursache für die Weißverfärbung von Prothesenkunststoffen untersucht. Nachdem bisher dafür die verschiedensten Faktoren innerhalb und außerhalb des Mundes in Betracht gezogen worden sind, konnte hier nachgewiesen werden, daß es sich dabei um eine Autoxidation des Restmonomers zu Peroxiden handelt. Durch Einwirkung erhöhter Temperaturen können die Peroxide zerstört werden, wodurch dann auch die Weißverfärbung verschwindet. Obwohl noch nicht geklärt ist, welche Faktoren im einzelnen die Autoxidation begünstigen und induzieren, kann doch schon so viel gesagt werden, daß Strahlungsenergie dabei eine entscheidende Rolle spielt. Notwendige Voraussetzung ist jedoch eine ungenügende Polymerisation, die einen hohen Restmonomergehalt zur Folge hat.

Wird die Regeneration weißverfärbter Prothesen durch Erwärmen im 130°C warmen Paraffinbad vorgenommen, so genügt schon ein Eintauchen der Prothese in das Paraffinbad für maximal 1 Minute. Inwieweit damit eine Verformung der Prothese verbunden ist, kann hier noch nicht beantwortet werden. Bleibt die Weißverfärbung lokal begrenzt, so genügt zur Regeneration schon ein Aufträufeln des 130°C warmen Paraffinöls auf diese Stellen, was ganz sicher keine Deformationen der Prothese zur Folge haben dürfte.

7. Literaturverzeichnis

- 1) ACKMANN, U.,
Die Einwirkung selbsttätiger Prothesenreinigungsmittel auf das Prothesenbasismaterial.
Med. Diss., Erlangen 1970
- 2) ARCELSON, B.,
Odont. Revy. 9, 75 (1958) , zitiert nach 20)
- 3) BANERJEE, D.K. und C.C. BUDKE,
Spectrophotometric Determination of Traces of Peroxides in Organic Solvents.
Analyt. Chemistry 36, 792 (1964)
- 4) BAUER, W.,
Schnellmethode zur Bestimmung der Vollständigkeit der Polymerisation von Methacrylharzen.
Kunststoffe 40, 94 (1950)
- 5) BERGER, H.,
Untersuchungen über Oberflächen- und Farbveränderungen der Prothesenkunststoffe aus Polymethacrylsäuremethylester.
Med. Diss., F.U. Berlin 1961
- 6) CASTAGNOLA, L. und M. MARX,
Über Polymerisationsvorgänge und Farbveränderungen der selbstpolymerisierenden Kunstharze.
Dtsch. zahnärztl. Z. 8, 1105 (1953)

- 7) CAUL, H.J. und J.C. SCHOONOVER,
A Method for Determining the Extent of Polymeri-
zation of Acrylic Resins and its Applications for
Dentures.
J. Amer. dent. Ass. 39, 1 (1949)
- 8) CRIEGEE, R.,
Houben - Weyl, Band VII,
Sauerstoffverbindungen III, S. 12
- 9) DAL NOGARE, S.,
Determination of Methylmethacrylate by Oxidative
Titration.
Analyt. Chemistry 24, 512 (1952)
- 10) DUBOIS, P.,
Untersuchungsprobleme und Ergebnisse über Unre-
gelmäßigkeiten im Verhalten der Kunststoffe.
Kunststoffe 49, 632 (1959)
- 11) FINDEISEN, D.G.R.,
Allergische Erscheinungen durch zahnärztliches
Prothesematerial.
Dtsch. zahnärztl. Z. 13, 653 (1958)
- 12) FIRMA KULZER & Co,
Zahnärztl. Prax. 5, H. 23, 10 (1954)
- 13) FISCHER, C.H., H. STEGEMANN und E. WILDHAGEN,
Experimentelle Untersuchungen über die Farb-
beständigkeit schnellhärtender Kunststoffe.
Dtsch. zahnärztl. Z. 9, 1073 (1954)
- 14) FREITAG, H.,
"Vergütung" dentaler Kunststoffe.
DDZ 11, 419 (1957)

- 15) GEHRE, G. und P. KAPLAN,
Thermische Nachbehandlung von polymerisiertem
zahnfarbenem Kunststoff.
Dtsch. Stomat. 17, 341 (1967)
- 16) GEHRE, G. und K. BUDIG,
Zur Bedeutung von Lichtschutzsubstanzen für Farb-
beständigkeit und mechanische Eigenschaften zahn-
ärztlicher Kaltplaste.
Dtsch. Stomat. 17, 801 (1967)
- 17) GERSTEIN, T. und T.S. MA,
Microchemic. J. 5, 163 (1961)
Dept. Chem., Brooklyn Coll., Univ. New York,
Brooklyn, N.Y. (USA)
zitiert nach Z. analyt. Chem. Bd. 189, 375
- 18) GRAF, H.,
Vergleichende dielektrische Untersuchungen an zahn-
ärztlichen Kunststoffen und die Beziehungen zum
K-Wert.
Dtsch. Stomat. 14, 842 (1964)
- 19) HENKEL, G.,
Über die Korrosion der Kunststoffe.
Dtsch. Stomat. 10, 828 (1960)
- 20) HENKEL, G.,
Über die Höhe der Restmonomerabgabe bei verschie-
denen Kunststoffen.
Dtsch. Zahn-, Mund- u. Kieferheilk. 35, 377 (1961)
- 21) HENNICKE, A.,
Führen, vom werkstofflichen Gesichtspunkt aus,
chemisch einwandfreie Polymethacrylat-Prothesen zu
allergischen Erscheinungen?
Dtsch. zahnärztl. Z. 13, 649 (1958)

- 22) HIPPE, J.,
Die Auswirkung der Vergütung auf die mechanischen
Eigenschaften zahnärztlicher Kunststoffe.
Med. Diss., F.U. Berlin 1964
- 23) JACOBSHAGEN, H.,
Untersuchungen über die Ursachen von Verfärbungen
der Zahnprothesen aus Polymethacrylsäuremethylester.
Med. Diss., Kiel 1957
- 24) JANKE, G.,
Das Gewichts-, Volumen- und Dichteverhalten unver-
netzter Kunststoffe bei Austrocknung und Wasserauf-
nahme in Abhängigkeit von der Verarbeitung.
Dtsch. zahnärztl. Z. 12, 1465 (1957)
- 25) JANKE, G.,
"Leitfaden zahnärztlicher Werkstoffe und ihre Ver-
arbeitung", Berlinische Verlagsanstalt, Berlin 1960
- 26) JANKE, G.,
Über das Residualmonomer und die Schnellmethode
nach W. BAUER zur Bestimmung derselben.
Stoma 6, 109 (1953)
- 27) KEIDEL, F.A.,
Determination of Water by Direct Amperometric
Measurement.
Analyt. Chemistry 31, 2043 (1959)
- 28) KOBES, L.,
Die Mithilfe des Prothetikers bei der alloplastischen
Rekonstruktion der Augenhöhle.
Fortschr. Kiefer- u. Gesichtschir. Bd. X, 80 (1965)

- 29) KÖNIG, K.,
Restmonomerabgabe bei kieferorthopädischen
Apparaten aus schnellhärtendem Kunststoff.
Dtsch. Stomat. 16, 816 (1966)
- 30) KUCK, M.,
Reizungen der Mundschleimhaut durch Farbzusätze
der Prothesenwerkstoffe.
Dtsch. zahnärztl. Z. 11, 678 (1956)
- 31) KUCK, M.,
Über die Verfärbungen von Palodonprothesen und ihre
Regeneration.
Zahnärztl. Welt 11/57, 258 (1956)
- 32) LANGNER, H.,
Das Schleimhautbrennen beim Tragen von Methacry-
latplatten.
Dtsch. zahnärztl. Z. 11, 1321 (1956)
- 33) MARX, H.,
Über die Härteuntersuchung zahnärztlicher
Kunststoffe.
Stoma 17, 234 (1964)
- 34) MARX, H.,
Zur Frage der Farbbeständigkeitsprüfung zahnärzt-
licher Kunststoffe.
Dtsch. zahnärztl. Z. 23, 1472 (1968)
- 35) MAZOURI, M.,
Die Überdruckpolymerisation.
Med. Diss., Erlangen 1968
- 36) REMY, H.,
Lehrbuch der anorganischen Chemie,
Bd. I, 10. Auflage, S. 319

- 37) RIDDLE, E. H.,
Monomeric Acrylic Esters.
Reinhold Publishing Corp. (1954)
- 38) SCHMIDT, A.,
Der Weg zur Kurzpolymerisation.
Quintess. zahnärztl. Lit. (1970) 145
- 39) SCHNELL, H.,
Ein Beitrag zur Frage der Verfärbung von Zahn-
prothesen.
Zahnärztl. Prax. 17, 265 (1966)
- 40) SCHREIBER, S.,
Der Einfluß von Vernetzern auf verschiedene
gebräuchliche Kunststoffe.
Dtsch. zahnärztl. Z. 17, 1071 (1962)
- 41) SINGER, F.,
Verbesserte Ästhetik festsitzenden Frontzahner-
satzes durch neue Verfahren.
Zahnärztl. Rdsch. 69, 315 (1960)
- 42) STAEGEMANN, G.,
Alterungsveränderungen von hochpolymeren Kunst-
stoffen und deren Bedeutung für die Medizin.
Dtsch. Stomat. 18, 248 (1968)
- 43) STAWECKI, K.,
Untersuchungen über die Auswirkung von Trocken-
u. Naßpolymerisation auf zahnärztliche Kunststoffe.
Zahnärztl. Rdsch. 72, 80 (1963)
- 44) TEEKE, H.,
Die moderne Kunststoffverarbeitung (III).
Quintess. zahnärztl. Lit. (1968) 59

- 45) ZUKOV, D.J. und M.A. CHENOCH,
Einwirkung von Ultraschallschwingungen auf hoch-
polymere Verbindungen.
Nachrichten Akademie der Wissenschaften UdSSR,
Abt. chem. Wiss. 65, 333 (1949)
-

Zum Abschluß der Arbeit danke ich

Herrn Prof. Dr. L. K o b e s

für die freundliche Überlassung des Themas und die stete Bereitschaft zu klärenden Diskussionen.

Herrn Prof. Dr. K. B r o d e r s e n, Vorstand des Institutes für Anorganische Chemie I der Universität Erlangen-Nürnberg, und Herrn Priv.-Doz. Dr. D. B r e i t i n g e r gilt mein Dank für die Möglichkeit, den größten Teil der Untersuchungen am anorganisch-chemischen Institut der Universität Erlangen auszuführen.

LEBENS LAUF

Am 5. Mai 1939 wurde ich als Sohn des Fleischermeisters Oskar Kahler und seiner Ehefrau Marta, geb. Michel, in Barzdorf, Kreis Braunau/Sudetenland, geboren.

Unsere Evakuierung im Jahre 1945 brachte uns nach Mammendorf bei Magdeburg. Hier wurde ich im Oktober 1945 eingeschult und besuchte ab 1. September 1953 die Oberschule in Haldensleben, wo ich im Juli 1957 die Reifeprüfung ablegte.

Nach meiner Übersiedelung in die Bundesrepublik absolvierte ich von Oktober 1957 bis März 1958 einen Ergänzungskurs für SBZ-Abiturienten in Hof/Saale und begann im Sommer-Semester 1958 das Studium der Chemie an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen. Im Februar 1964 bestand ich die Diplom-Chemiker - Hauptprüfung und führte die Diplom-Arbeit am Organischen Institut unter Leitung von Herrn Prof. Dr. E. Buchta aus. Während der Anfertigung meiner Dissertationsarbeit am Institut für Anorganische Chemie, bei Herrn Prof. Dr. K. Brodersen, war ich von August 1965 bis Oktober 1968 mit der Verwaltung einer Assistentenstelle am gleichen Institut beauftragt. Nach meiner Promotion im Mai 1968 begann ich im Winter-Semester 1968/69 das Studium der Zahnheilkunde, das ich nach dem Sommer-Semester 1972 mit dem Staatsexamen abschließe.

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 8520 Erlangen Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990